

BEST AVAILABLE COPY

25 H 72

特許公報

特許出願公告
昭43-6302
公告 昭43. 3. 8
(全3頁)

エポキシ樹脂の硬化方法

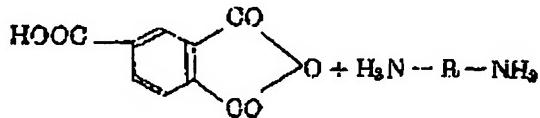
特 領 昭 39-50364
出 願 日 昭 39. 9. 7
発明者 鈴木宗彥
川崎市東渡田3の1の1昭和電線
電線株式会社内
河野義
同 所
絹川悦雄
同 所
出 願 人 昭和電線電纜株式会社
川崎市東渡田3の1の1
代表者 鈴木松堵
代理 人 弁理士 井上一男

発明の詳細な説明

本発明はエポキシ樹脂の硬化方法の改良に係り、特に熱安定性に優れたエポキシ樹脂成形品をつくる為のエポキシ樹脂の硬化方法に関する。

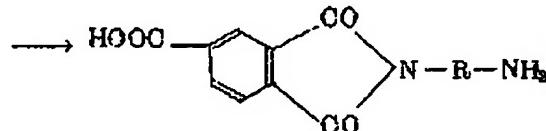
従来からエポキシ樹脂の硬化剤としてジアミントリアミン、テトラミンのごとき多価アミンあるいはポリアミド、酸無水物等が用いられているがこれらを使用して硬化せしめたエポキシ樹脂はいずれも熱安定性において充分満足できるものではなかつた。

本発明はこのような点に鑑みなされたもので硬化剤として無水トリメリット酸と、脂肪族または芳香族のジアミンとの縮合反応により得たトリメリットイミド類を使用し、熱安定性に優れたエポキシ樹脂成形品を得ようとするものである。本発明において使用するトリメリットイミドは次式に示すごとく無水トリメリット酸1モルと、脂肪族または芳香族のジアミン1モルとを縮合反応せしめることにより得られる。



(無水トリメリット酸)

(ジアミン)



(トリメリットイミド)

(Rは脂肪族、芳香族、異斂環状族あるいはこれらの組合せから成る2価の基を表わす。)

しかしてトリメリットイミド類の生成に使用するジアミンとしては4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルサルファイド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ベンチジン、3,3'-ジクロロベンチジン、1,5-ジアミノナフタレン、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、3,3'ジメトキシベンチジン、2,4-ビス(2-アミノ-第3級ブチル)トルエン、ビス-バーバー(1,1-ジメチル-5-アミノベンチル)ベンゼン、メタ-キシリレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン等がある。

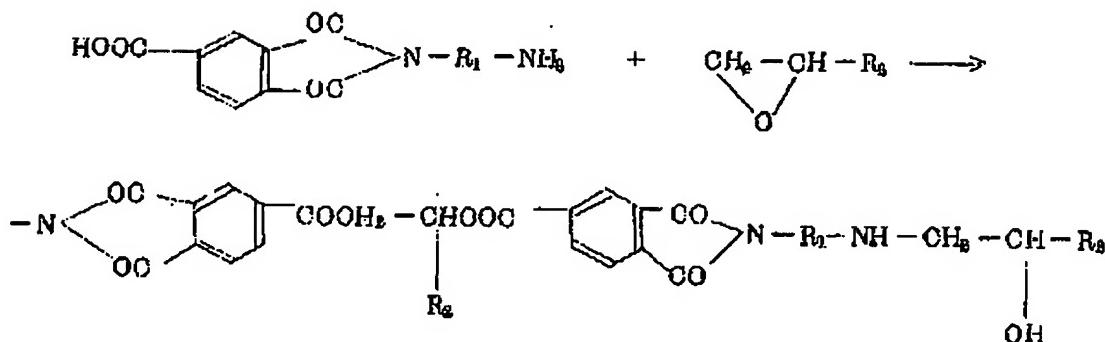
また、本発明において使用し得るエポキシ樹脂としてはエピコートの#812, #815, #828, #834, #836等の各種鉛柄(以上米国シエル社商品名)アラルダイトの#502, #6005, #6600等の各種鉛柄(以上スイス国チバ社商品名)、ユノックスの#201, #221, #289, #206等の各種鉛柄(以上米国ユニオン・カーバイト社商品名)、DERの#832, #831, #661, #664, #667等の各種鉛柄(以上米国のダウケミカル社商品名)等があるが、その他以下に説明するように分子構造中にエポキシ基を有するいわゆるエポキシ樹脂であればいかなるエポキシ樹脂でも使用することができる。

本発明において硬化剤は例えば次式のごとき反応機構によつてエポキシ樹脂と反応する。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

特公 昭43-5302



(R_1 , R_2 はそれぞれ脂肪族、芳香族異部環状族あるいはこれらの組合せより成る2価および1価の基を表わす。)

このようにトリメリットイミド類はカルボン酸基とアミド基とを有しておりこれらがエポキシ基と反応し硬化するに至るわけである。しかしてトリメリットイミド類中にあるイミド結合は熱安定性が極めて良好なため硬化せるエポキシ樹脂は従来のものに比し一段と熱安定性が向上する。

实施例 1

無水トリメリット酸と4-ジアミノジフェニルエーテルとの縮合反応によつて得られたトリメリットトイミドを用いて市販のエポキシ樹脂(エボ

(ピコート828)を常法により硬化せしめた。この硬化したエポキシ樹脂の加熱減量を測定したところ50%の重量減少にするには500℃の加熱を必要とした。

次表には実施例1のほか、本発明に係る他の硬化剤を使用して硬化せしめたエポキシ樹脂（エピコート828を使用）の熱安定性を示してある。表中の熱安定性の数値は実施例1と同様硬化樹脂を所定時間かけて加熱せしめた際その重量の減少が50%に至る温度をもつて示してある。なお同表には従来の硬化剤を使用して硬化せしめたエポキシ樹脂の熱安定性を参考値として示した。

	トリメリットイミド類の生成に使用したジアミン成分	熱安定性(℃)
例	1 4・4'ージアミノジフェニルエーテル	500
	2 4・4'ージアミノジフェニルメタン	460
	3 4・4'ージアミノジフェニルプロパン	460
	4 4・4'ージアミノジフェニルサルファイト	495
	5 4・4'ージアミノジフェニルスルホン	485
	6 ベンチジン	490
	7 パラフェニレンジアミン	490
	8 メタフェニレンジアミン	495
	9 ヘキサメチレンジアミン	465
	10 デカメチレンジアミン	450
参考例	1	380～400
	2	390～420

表中参考例1は硬化剤としてヘキサメチレンジアミン、ノテメチレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルエーテル、ジアミノジフェニルオーフィアミノビス(4-クロロ)ベンゼン等を用いた。

使用したものであつて、これらのジアミンを使用したものの中で熱安定性のもつとも優れていたのはジアミノジフェニルメタンを使用したもの

BEST AVAILABLE COPY

(3)

特公 昭43-6302

メチレンジアミンを使用したもの(380℃)であり、その他のジアミンを使用したものではこの中間の熱安定性を示した。また、参考例2は硬化剤としてピロメリット酸2無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、無水フタル酸、ハイミック酸等の各種酸無水物を使用したものであつてこれらの酸無水物を使用したものの中で熱安定性のもつとも優れていたのは、ピロメリット酸2無水物を使用したもの(-420℃)で、もつとも劣っていたのは無水フタル酸を使用したもの(390℃)であり、その他の酸無水物を使用し

たものではこの中間の熱安定性を示した。

上記の表から明らかのように本発明の方法により硬化せしめたエポキシ樹脂は従来の硬化剤により硬化せしめたエポキシ樹脂に比し優れた熱安定性を示す。

特許請求の範囲

- 1 無水トリメリット酸1モルと、脂肪族または芳香族のジアミン1モルとの縮合反応によって得られるトリメリットイミド類を硬化剤として使用することを特徴とするエポキシ樹脂の硬化方法。